

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C03B 20/00	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2001-0052399 2001년06월25일
(21) 출원번호	10-2000-7013268	
(22) 출원일자	2000년11월25일	
 번역문 제출일자	2000년11월25일	
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/01869	
(86) 국제출원출원일자	2000년03월27일	
(87) 국제공개번호	WO 2000/58231	
(87) 국제공개일자	2000년10월05일	
(81) 지정국	EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴 국내특허: 대한민국, 미국	
(30) 우선권주장	99-82262 1999년03월25일 일본(JP)	
(71) 출원인	아사히 가라스 가부시카가이샤, 세야 히로미치 일본 000-000 일본 도쿄도 치요다구 유라쿠초 1-12-1	
(72) 발명자	기쿠가와신야 일본 일본가나가와켄요코하마시가나가와꾸하자와초1150반짜마사히가라스가부시카가이샤나이 이쿠따요시아끼 일본 일본가나가와켄요코하마시가나가와꾸하자와초1150반짜마사히가라스가부시카가이샤나이 시모다미라노리아끼 일본 일본가나가와켄요코하마시가나가와꾸하자와초1150반짜마사히가라스가부시카가이샤나이 마스이아끼오 일본 일본도쿄도메구로꾸하몬아2-13-9-404 요시자와스헤미 일본 일본도쿄도치요다꾸유라꾸초1초메12방1고마사히가라스가부시카가이샤나이	
(74) 대리인	특허법인코리아나 박해선 특허법인코리아나 조영원	
(77) 심사청구	없음	
(54) 출원명	광학부재용 합성석영유리와 그 제조방법 및 사용방법	

요약

OH 기 함유량이 50 ppm 이하인 합성석영유리에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하여 파장 165 nm 이하의 파장영역의 투과율을 개선하는 공정을 갖는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

배표도

도1

색인어

진공자외광, 투과율, 광 리소그래피, 수트법

명세서

기술분야

본 발명은 광학부재용 합성석영유리와 그 제조방법 및 사용방법, 특히 파장 165 nm 이하의 진공자외광에 대하여 고투과율을 나타내는 광학부재용 합성석영유리와 그 제조방법 및 사용방법에 관한 것이다.

배경기술

최근, LSI 의 고집적화에 수반하여 광 리소그래피 기술에 있어서, 보다 선폭이 좁은 미세한 묘화기술이 요구되어, 노광파장의 단파장화가 진행되고 있다. 예컨대, 리소그래피용 스테퍼의 광원은 종래의 g 선 (파장 436 nm) 이나 i 선 (파장 365 nm) 에서 진행하여 KrF 엑시머 레이저 (파장 248 nm) 나 ArF 엑시머 레이저 (파장 193 nm) 가 사용될 전망이다. 또, 더욱 미세한 묘화기술을 필요로 하는 차세대의 광원으로서는 불소레이저 (파장 157 nm) 가 후보로 들어지고 있다.

KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 광학계에는, 근적외영역으로부터 진공자외영역까지의 광범위한 파장영역에 걸쳐 투명하고, 열팽창계수가 매우 작아 치수안정성이 우수하며, 고순도인 점 등의 모든 특성이 우수하므로, 합성석영유리가 사용된다. 그러나, KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저에 사용되는 OH 기 함유량이 많은 합성석영유리는 파장 165 nm 이하의 파장영역에서의 투과율이 낮아 차세대의 광원으로서 생각되고 있는 불소레이저에는 적합하지 않다.

또, 파장 165 nm 이하의 파장영역에서의 투과율을 향상시키기 위해 OH 기 함유량을 저감시킨 합성석영유리에서는 투과광의 파장이 170 nm 부근에서부터 단파장이 됨에 따라 투과율이 급격히 저하된다.

따라서, 불소레이저를 광원으로서 사용하는 광학계에 광학부재로서 합성석영유리를 사용하는 경우에는 그 투과율의 개선이 중요한 과제가 된다.

또, 광 리소그래피 기술에 사용하는 광학장치의 광학계는 다수의 렌즈, 프리즘 등의 광학부재가 조합되어 구성되어 있다. 따라서, 광학부재의 1 장 또는 1 개당의 투과율의 향상이 광학계 전체에서 적산되면, 큰 투과율의 향상을 초래하게 된다.

그러나, 불소레이저의 파장영역인 파장 165 nm 이하의 파장영역에서의 투과율을 개선하고, 높은 투과율을 갖는 광학부재용 합성석영유리를 효율적으로 또한 간편하게 제조하는 방법은 아직 제안되어 있지 않다.

본 발명은 파장 165 nm 이하의 파장영역에서의 투과율을 개선한 광학부재용 합성석영유리를 효율적으로 또한 간편하게 제조할 수 있는 방법의 제공을 목적으로 한다.

본 발명은 또 파장 157 nm 에서의 투과율이 높은 광학부재용 합성석영유리 및 그 사용방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

발명의 개시

본 발명은 OH 기 함유량이 50 ppm (중량 ppm, 이하도 동일) 이하의 합성석영유리에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하여 파장 165 nm 이하의 투과율을 개선하는 공정을 갖는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 파장 157 nm 에서의 흡수계수가 0.70 cm^{-1} 이하인 광학부재용 합성석영유리를 제공한다.

또한, 본 발명은 OH 기 함유량이 50 ppm 이하의 광학부재용 합성석영유리의 사용방법으로서, 광학부재로서 사용하기 전에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하는 공정을 갖는 광학부재용 합성석영유리의 사용방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 제 3 실시예에 있어서의 조사처리 전후에서의 분광투과율 측정결과를 나타내는 도이다.

실시예

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명에 있어서 광학부재란, 합성석영유리를 노광장치용 렌즈 (예컨대, 투영계 렌즈나 조명계 렌즈 등), 프리즘 (예컨대, 레이저광원내의 빔 익스텐더 등), 에탈론, 포토마스크, 포토마스크 블랭크, 창재 (窓材), 분광필터 등으로 제품화한 것 또는 반제품화한 것을 말한다. 특히, 렌즈, 포토마스크, 포토마스크 블랭크가 바람직하다. 그리고, 상기 노광장치란, 예컨대 반도체 제조용, LCD 제조용, 자기헤드 제조용, 프린팅기판 제조용 노광장치 등을 말한다.

본 발명자들은 합성석영유리의 파장 165 nm 이하의 투과율을 개선하기 위해서는 OH 기 함유량 및 수소분자 함유량을 제어한 합성석영유리에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사처리하면, 파장 165 nm 이하의 투과율이 개선되는 것을 알았다.

그래서, 조사처리전의 합성석영유리 (이하, 「조사전 합성석영유리」 라고 함) 에서의 OH 기 함유량 및 수소분자 함유량이 조사처리후의 합성석영유리의 파장 165 nm 이하의 투과율에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과, 조사전 합성석영유리중의 OH 기 함유량은 진공자외영역에서의 광투과성에 영향을 미치고, OH 기 함유량이 높을수록 광투과성이 저하되는데, 50 ppm 이하이면, 진공자외광의 조사에 의해 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선을 얻을 수 있고, 특히 30 ppm 이하 (나아가서는 10 ppm 이하) 이면, 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선에 효과적인 것을 발견하였다.

상기 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선 매커니즘에 대해서는 명확하지는 않지만, 다음과 같이 생각할 수 있다. 합성석영유리중의 OH 기의 존재상태에는 2 종류 있다. 하나는 독립한 상태로 존재하는 경우, 하나는 인접하는 OH 기끼리가 수소결합한 상태로 존재하는 경우이다. OH 기 함유의 진공자외광 투과성에 대한 영향은 OH 기의 존재상태에 따라 다르며, 전자가 후자보다도 영향이 크다. 즉, 독립한 상태의 OH 기를 같은 량 함유하는 합성석영유리의 투과율과 비교하여 수소결합한 상태의 OH 기를 함유하는 합성석영유리의 파장 165 nm 이하의 투과율은 높다. 합성한 합성석영유리중의 OH 기의 대부분은 통상 수소결합하지 않고 독립한 상태로 존재하고 있으며, 파장 180 nm 이하의 광을 조사함으로써 OH 기의 존재상태는 수소결합한 상태로 변화하여 파장 165 nm 이하의 투과율이 향상되는 것이라고 생각된다.

또, 합성석영유리중의 수소분자 함유량이 3×10^{16}

분자/㎠ 이상이면, 보다 소량의 자외광 조사에 의해 진공자외광 투과성을 향상시킬 수 있다. 투과를 개선효과에 관하여 자외선 조사의 최적치가 있으며, 너무 적으면 투과율은 그다지 개선되지 않고, 또 너무 많으면 결함이 생성되고, 반대로 투과율이 저하된다. 또, 합성석영유리중의 수소분자는 자외선 조사에 의한 E' 센터나 NBOHC 등의 결함생성을 억제하는 작용도 있다. 수소분자 함유량이 1×10^{17} 개/㎠ 이상이면, 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선에 보다 효과적이고, 특히 1×10^{18} 개/㎠ 이상이면, 광학부재용 합성석영유리로서 사용될 때의 내자외선성(자외선 조사에 의해 투과율이 현저하게 저하되지 않는 성능)의 관점에서 바람직하다.

또한, 본 발명에서, 조사전 합성석영유리는 환원형 결함을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 환원형 결함이란, ≡Si-Si≡를 가리키며, 파장 163 nm 를 중심으로 하는 흡수대역을 갖는다. 163 nm 에서의 내부 투과율 (T_{163}) (%/cm) 은 합성석영유리중의 OH 기 함유량 (C_{OH}) (ppm) 에 의해 다음식 (3) 과 같이 추측된다.

$$T_{163} (\%/cm) \geq \exp(-0.02 C_{OH}^{0.35}) \times 100 \quad (3)$$

본 발명에서, 환원형(還元型) 결함을 실질적으로 함유하지 않는다는 것은 163 nm 에서의 내부 투과율에 관한 식 (3) 을 만족하는 것을 의미한다.

그러나, 환원형 결함이 있으면, 163 nm 를 중심으로 한 흡수대역이 있으므로, 실제의 파장 163 nm 에서의 투과율 (T_{163}) 은 식 (3) 의 우변의 값보다도 작아진다. 그래서, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않으면, 보다 높은 파장 165 nm 이하의 투과율을 얻기 위해 효과적이다.

또, 본 발명에 사용되는 조사전 합성석영유리중에 불소는 함유되어 있어도 된다. 불소가 조사전 합성석영유리중에 포함되어 있는 경우에는 불소는 조사전 합성석영유리중의 불안정한 구조를 저감하며, 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선에 효과적이다. 조사전 합성석영유리중의 불소 함유량은 100 ~ 2000 ppm 이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 ~ 600 ppm 의 범위이다.

조사전 합성석영유리중의 알칼리 금속, 알칼리 토류금속, 전이금속 등의 금속불순물은 자외영역으로부터 진공자외영역에서의 투과율을 저하시킬 뿐만 아니라, 내자외선성을 저하시키는 원인이 되므로, 그 함유량은 최대한 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는 금속불순물의 합계량이 100 ppb 이하, 특히 50 ppb 이하가 바람직하다.

본 발명에서의 파장 180 nm 이하의 진공자외광의 조사에는 표면세정에 의한 파장 165 nm 이하의 파장영역의 투과율 개선의 효과도 있다. 세정의 효과는 이하와 같이 하여 평가할 수 있다.

즉, 이하의 식 (1) 및 식 (2) 에서 정해지는 T_a 와 T_b 의 차가 작아질수록 세정효과가 높다. 단, R 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 반사율, n 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 굴절율이다. T_b 이 본투과율에 상당한다.

$$T_a = (1-R)^2 / (1+R)^2 \quad (1)$$

$$T_b = (1-n)^2 / (1+n)^2 \quad (2)$$

이 중, 파장 157 nm 에서의 합성석영유리의 반사율 (R) 은 두께가 다른 3 장 이상의 합성석영유리의 반사손실을 포함하는 파장 157 nm 투과율 (T_c) 을 진공중에서 측정함으로써 하기의 산출식 (4) 로부터 파장 157 nm 흡수계수 (α) 와 함께 구할 수 있다.

$$T_c = (1-R)^2 \exp(-\alpha t) / (1-R^2 \exp(-2\alpha t)) \quad (4)$$

T_c : 반사손실을 포함하는 파장 157 nm 투과율

R : 파장 157 nm 반사율

α : 파장 157 nm 흡수계수 [1/cm]

t : 시료두께 [cm]

본 발명의 광학부재용 합성석영유리는 상기 T_a 와 T_b 의 차가 0.03 이하, 특히 0.01 이하의 광학부재용 합성석영유리인 것이 바람직하다.

또, OH 기 함유량이 50 ppm 이하의 광학부재용 합성석영유리를 광학부재로서 사용하기 전에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하여 상기 T_a 와 T_b 의 차를 0.03 이하로 함으로써, 표면의 청정도가 높고, 파장 165 nm 이하에서의 투과율이 높은 합성석영유리를 각종 광학부재로서 사용할 수 있다.

본 발명에서, 조사전 합성석영유리의 제조방법으로서는 OH 기 함유량이 상기 소정의 범위가 되는 제조방법이면, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 직접법, 수트법 (VAD 법, OVD 법), 플라즈마법 등을 들 수 있다. 제조시의 온도가 낮고, 염소 및 금속 등의 불순물의 혼입을 피할 수 있는 관점에서 수트 (soot) 법이 특히 바람직하다.

본 발명에서, 조사하는 진공자외광의 파장은 180 nm 이하, 바람직하게는 175 nm 이하이다. 또, 진공자외광은 연속광이어도 되고, 단색광이어도 된다.

조사하는 진공자외광의 강도는 1 mJ/㎠ 이상이 바람직하다. 보다 단시간으로 효과를 얻기 위해서는 5 mJ/㎠ 이상인 것이 바람직하다.

조사시간은 사용하는 광원에 따라 적당히 결정된다. 자외광의 총조사 에너지량은 너무 적으면 투과율은 그다지 향상되지 않고, 또 너무 많으면 결함이 생성되고, 반대로 투과율이 저하되는 경우가 있다. 일반적으로는 총조사 에너지량으로 300 ~ 50000 J/㎠ 정도인 것이 바람직하다. 총조사 에너지량은 1000 mJ/㎠ 이상, 특히 3000 mJ/㎠ 이상이 바람직하다. 수소분자 함유량이 많으면, 자외광의 총조사 에너지량이 많아도 결함이 잘 발생하지 않는 경향이 있다.

조사처리의 분위기는 분위기중에 산소분자, 수분 등이 많이 포함되어 진공자외광을 흡수하므로, 질소분위기 또는 He 분위기 등으로 하는 것이 바람직하다.

진공자외광원의 구체예로서는 크세논을 매질로 하는 크세논 엑시머 램프 (주파장 172 nm), 불소를 매질로 하는 불소레이저 (주파장 157 nm) 등을 들 수 있다. 광범위한 영역에 걸쳐 파장 165 nm 이하의 투과율의 개선이 필요한 경우에는 크세논 엑시머 램프가 바람직하다. 또, 생산성의 관점에서는 불소레이저가 바람직하다.

본 발명에서, 조사처리는 합성석영유리를 광학부재로 하기 위해 거치는 각 공정의 전후 어느 단계에서 행해도 된다. 그리고, 각 공정이란, 가열공정, 절단공정, 연마공정 또는 마무리공정 등을 말한다. 광학부재로서 완성한 후에 조사처리해도 된다. 또, 조사처리는 광투과 영역 (광이 투과하는 광로에 상당하는 영역)에만 실시해도 된다. 표면세정의 목적으로 조사처리를 행하는 경우에는 광학부재로서 사용하기 전, 특히 직전에 조사처리하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 파장 157 nm 에서의 흡수계수가 0.70 cm^{-1} 이하인 광학부재용 합성석영유리인 것이 바람직하다. 파장 157 nm 에서의 흡수계수는 0.30 cm^{-1} 이하인 것이 보다 바람직하다.

또, SiOH 기의 신축진동에 기초한 적외흡수피크를 대략 3640 cm^{-1} 에 갖는 것이 바람직하다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

(예 1)

공지된 수트법에 의해 SiCl_4 를 산수소화염 중에서 가열가수분해시키고, 형성된 석영유리 미립자를 기재에 퇴적시켜 직경 35 cm, 길이 100 cm 의 다공질 석영유리체를 제작하였다. 얻어진 다공질 석영유리체를 분위기 제어 가능한 전기로에 설치하고, 실온에서 10 Torr 까지 감압하여 1 시간 유지한 후, $\text{He/SiF}_4 = 99/1$ (체적비) 의 혼합가스를 공기압이 될 때까지 도입하였다. 이 분위기중, 공기압 및 실온에서 수 시간 유지함으로써 불소도프를 행하였다. 이어서, He 100 % 분위기하에 1450°C 까지 승온하고, 이 온도에서 5 시간 유지하여 불소를 함유한 투명 유리체를 얻었다.

얻어진 투명석영유리체로부터, $100 \phi \times 30 \text{ mm}$ 의 원판형 블록을 절단하였다. 블록을 수소 100 %, 10 기압, 500°C 의 분위기하에서 250 시간 유지하고, 수소도프처리를 하여 조사전 합성석영유리를 얻었다. 얻어진 합성석영유리의 OH 기 함유량 및 수소분자 함유량은 각각 4, 8 ppm, 17.4×10^{17} 개/ cm^3 이었다. 또, 상기 식 (3) 에 의해 환원형 결함의 유무에 관하여 평가한 결과, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않은 것이 확인되었다.

또한, 원판형의 합성석영유리의 양면을 광학연마한 후, 질소분위기하, 크세논 엑시머 램프 (주파장 172 nm) 로 650 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 13000 J/cm^2) 를 실시하여 광학부재용 합성석영유리를 얻었다.

이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 의 자외광에 대한 흡수계수 (「파장 157 nm 의 자외광에 대한 흡수계수」를 이하 단지 「파장 157 nm 흡수계수」라고 함), 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 신축진동에 기초한 적외흡수피크 (「SiOH 신축진동에 기초한 적외 흡수피크」를 이하 단지 SiOH 흡수피크라고 함) 의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 2)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 19 ppm, 수소분자 함유량이 10.3×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 불소레이저를 조사하여 광학부재용 합성석영유리를 얻었다. 조사조건은 $10 \text{ mJ/cm}^2 \times 40 \text{ Hz} \times 150 \text{ min}$ 이었다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 3)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 31 ppm, 수소분자 함유량이 2.1×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 램프를 650 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 13000 J/cm^2) 하여 광학부재용 합성석영유리를 얻었다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 4)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 33 ppm, 수소분자 함유량이 0.8×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 램프를 650 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 13000 J/cm^2) 하였다. 이 때, 조사전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 5)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 54 ppm, 수소분자 함유량이 32.5×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 램프를 1000 시간 조사처리 (총조사 에너지 : 약 20000 J/cm^2) 하였다. 이 때, 조사전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 6)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 63 ppm, 수소분자 함유량이 0.5×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 램프를 1000 시간 조사처리 (총조사 에너지 : 약 20000 J/cm^2) 하였다. 이 때, 조사전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 7)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 5.2 ppm, 수소분자 함유량이 17.4×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 펄스를 75 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 1500 J/ cm^2) 하였다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 8)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 12 ppm, 수소분자 함유량이 10.3×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 펄스를 75 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 1500 J/ cm^2) 하였다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 9)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 32 ppm, 수소분자 함유량이 0.8×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 펄스를 75 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 1500 J/ cm^2) 하였다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 10)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 5.2 ppm, 수소분자 함유량이 17.4×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 펄스를 35 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 700 J/ cm^2) 하였다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(예 11)

예 1 과 동일한 방법으로 OH 기 함유량이 5.2 ppm, 수소분자 함유량이 17.4×10^{17} 개/ cm^3 이고, 환원형 결함을 실질적으로 함유하지 않는 조사전 합성석영유리를 준비하고, 질소분위기 내에서 크세논 엑시머 펄스를 300 시간 조사처리 (총조사 에너지량 : 약 6000 J/ cm^2) 하였다. 이 때, 조사처리전후의 합성석영유리의 파장 157 nm 흡수계수, 조사후의 합성석영유리에서의 SiOH 흡수피크의 위치 (cm^{-1}) 를 측정하였다.

(평가방법)

얻어진 광학부재용 합성석영유리 블록의 중심부로부터 $30 \phi \times 10 \text{ mm}$ 의 평가용 샘플을 절단하고, 연마가공후, 이하의 방법으로 수소분자 함유량, OH 기 함유량, SiOH 흡수피크 및 파장 157 nm 흡수계수를 구하였다.

수소분자 함유량) 라만분광측정을 행하고, 레이저 라만 스펙트럼의 4135 cm^{-1} 의 산란피크에 의해 검출한 강도 (I_{4135}) 와, 규소와 산소의 사이의 기본진동인 800 cm^{-1} 의 산란피크의 강도 (I_{800}) 의 강도비 ($= I_{4135} / I_{800}$) 로부터 수소분자 함유량 (분자/ cm^3) 을 구하였다 (V. S. Khotimchenko et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 46(6), 987 ~ 997 (1986)).

OH 기 함유량 및 Si-OH 흡수피크) 일반적인 합성석영유리는 적외분광법의 투과 스펙트럼에 있어서, OH 기를 포함하면 3673 cm^{-1} 에 피크가 출현한다. 이 피크의 흡수율로부터 실질적인 피크높이 (H) 를 구하고, 또한 측정시에 적외광이 투과하는 합성석영유리의 두께 (L, 단위 cm) 를 구하고, 다음식으로부터 OH 기 함유량을 구한다.

$$\text{OH 기 함유량 (ppm)} = 95 \times H/L$$

이 수법은 β -OH 라고 불리우며, 유리중의 OH 기 함유량을 구할 때에 일반적으로 사용되고 있다 (예컨대, J. P. Williams et al., Ceram. Bull., 55(5), 524 (1976)).

파장 157 nm 흡수계수) 진공자외 분광광도계를 사용하여 두께 10 mm 의 시료와 두께 2 mm 의 시료의 파장 157 nm 에서의 투과율을 측정하고, 이를 투과율로부터 파장 157 nm 흡수계수를 산출하였다. 파장 157 nm 흡수계수의 값이 작은 것이 높은 투과율을 나타낸다. 예 3 에서의 진공자외광 조사처리전후에서의 분광투과를 측정결과를 도 1 에 나타낸다.

예 1 ~ 11 의 평가결과를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 예 5 및 예 6 은 OH 기 함유량이 많으므로, 파장 157 nm 흡수계수가 큰 예이다. 또, 예 4 는 수소분자 함유량이 적은 것에 비해 자외광의 총조사 에너지량이 크므로, 결함이 발생하고, 자외광 조사에 의해 파장 157 nm 흡수계수가 증대한 예이다.

[표 1]

예	OH 기 함유량 (ppm)	수소분자 함유량 ($\times 10^{17}$ 개/ cm^3)	파장 157 nm 흡수계수		SiOH 흡수피크 (cm^{-1})
			조사전	조사후	
1	4.8	17.4	0.223	0.196	3642
2	19	10.3	0.565	0.293	3641
3	31	2.1	0.787	0.574	3643
4	33	0.8	0.821	0.831	3673
5	54	32.5	1.146	0.976	3642

6	63	0.5	1.272	1.742	3643
7	5.2	17.4	0.230	0.171	3640
8	12	10.3	0.485	0.292	3641
9	32	0.8	0.811	0.697	3640
10	5.2	17.4	0.240	0.203	3648
11	5.2	17.4	0.240	0.186	3640

(예 12 ~ 16)

OH 기 함유량이 1.5 ppm 인 합성석영유리에 대하여 25 mmφ×2 mm 두께, 25 mmφ×10 mm 두께, 25 mmφ×20 mm 두께, 25 mmφ×30 mm 두께의 두께가 다른 4 종류의 사이즈의 시료를 각각 5 개씩 준비하고, 각 시료에 대하여 대향하는 25 mmφ 의 2 면을 평행평면도 10 초 이하, 표면조도 5 A 이하의 정밀도로 경면(鏡面)면마하였다. 이들 시료를 이하에 나타내는 순서로 습식 세정하였다.

- 1) 황산 : 과산화수소수 : 물 = 1 : 1 : 8 비율의 혼합액 (액온 100 ℃) 중에 10 분간 침지
- 2) 이온교환수로 5 분간 유수 린스
- 3) 암모니아 : 과산화수소수 : 물 = 1 : 1 : 8 비율의 혼합액 (액온 25 ℃) 중에 10 분간 침지
- 4) 이온교환수로 5 분간 유수 린스
- 5) 이온교환수 (액온 40 ℃) 로 10 분간 초음파 세정
- 6) 프론트건조

이어서, 표 2 에 나타낸 조건으로 질소가스 분위기하에서 크세논 엑시머 램프광 (조도 10 mW/cm²) 을 시료에 조사하고, 다양한 조사시간으로 세정을 실시하였다. 건식 세정후 바로 시료를 진공자외 분광광도계 (분광계기 제조, UV201M) 에 세트하고, 질소분위기하에서 파장 157 nm 투과율을 측정하였다. 측정하여 얻어진 두께 2 mm (≡₁), 10 mm (≡₂), 20 mm (≡₃), 30 mm (≡₄) 시료의 파장 157 nm 투과율 (T₁, T₂, T₃, T₄) 을 식 (5) 에 대입하고, 최소자승법에 의해 파장 157 nm 반사율 (R) 및 파장 157 nm 흡수계수 (α) 를 구하였다.

$$T_i = (1-R)^2 \exp(-\alpha t_i) / (1-R^2 \exp(-2\alpha t_i))$$

(i = 1, 2, 3, 4)○○○○○○(5)

T_i : 반사손실을 포함하는 파장 157 nm 투과율

R : 파장 157 nm 반사율

α : 파장 157 nm 흡수계수 [1/cm]

t_i : 시료두께 [cm]

얻어진 파장 157 nm 반사율 (R) 을 사용하여 식 (1) 로부터 투과율 (T₀) 을 구하고, 파장 157 nm 에서의 굴절율 (n) (= 1.661) 로부터 식 (2) 를 사용하여 계산되는 이론투과율 (T₀) (= 0.884) 과의 차 (ΔT) (= T₀ - T₀) 를 구함으로써 표면의 청정도를 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

	예 12	예 13	예 14	예 15	예 16
조사시간	조사 없음	3 분간	10 분간	30 분간	60 분간
T ₁	80.0	83.8	86.0	86.2	86.4
T ₂	73.7	77.3	79.3	79.5	79.7
T ₃	66.6	69.9	71.8	71.9	72.0
T ₄	60.2	63.2	65.0	65.0	65.1
α	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
R	0.101	0.079	0.065	0.064	0.063
T ₀	0.817	0.855	0.878	0.880	0.881
ΔT	0.067	0.029	0.006	0.004	0.003

산업상이용가능성

본 발명에 의하면, 파장 165 nm 이하의 투과율이 개선된 광학부재용 합성석영유리를 고효율로 또한 간편하게 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

OH 기 함유량이 50 ppm 이하인 합성석영유리에 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하여 파장 165 nm 이하의 파장영역의 투과율을 개선하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

합성석영유리의 수소분자 함유량이 1×10^{17} 개/ cm^3 이상인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

파장 180 nm 이하의 진공자외광이 크세논 엑시머 램프 (주파장 172 nm) 광인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

파장 180 nm 이하의 진공자외광은, 불소레이저 (주파장 157 nm) 광인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

완원형 결함을 실질적으로 포함하지 않는 합성석영유리를 사용하는 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 제조방법.

청구항 6.

파장 157 nm 에서의 흡수계수가 0.70 cm^{-1} 이하인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

SiOH 신축진동에 기초한 적외흡수피크를 대략 3640 cm^{-1} 에 갖는 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리.

청구항 8.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

이하의 식 (1) 및 식 (2) 에서 정해지는 T_s 와 T_p 의 차이가 0.03 이하이고, 여기서 R 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 반사율, n 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 굴절율인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리.

$$T_s = (1-R)^2 / (1+R)^{20000} \quad (1)$$

$$T_p = (1-n)^2 / (1+n)^{20000} \quad (2)$$

청구항 9.

OH 기 함유량이 50 ppm 이하인 광학부재용 합성석영유리의 사용방법으로서, 광학부재로서 사용하기 전에, 파장 180 nm 이하의 진공자외광을 조사하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 사용방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

파장 180 nm 이하의 진공자외광의 조사후의 광학부재용 합성석영유리에서의 이하의 식 (1) 및 식 (2) 에서 정해지는 T_s 와 T_p 의 차이가 0.03 이하이며, 여기서 R 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 반사율, n 은 파장 157 nm 에서의 광학부재용 합성석영유리의 굴절율인 것을 특징으로 하는 광학부재용 합성석영유리의 사용방법.

$$T_s = (1-R)^2 / (1+R)^{20000} \quad (1)$$

$$T_p = (1-n)^2 / (1+n)^{20000} \quad (2)$$

도면

